

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

K. Moelst al.

7/31/03

Q 76518

10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 5日

出願番号

Application Number:

特願2002-227797

[ST.10/C]:

[JP2002-227797]

出願人

Applicant(s):

日本パーカライジング株式会社
三菱マテリアル株式会社

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041913

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP-0023

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C10M161/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライ
ジング株式会社内

 【氏名】 森 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライ
ジング株式会社内

 【氏名】 中野 慎之助

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 5 番 1 号 日本パーカライ
ジング株式会社内

 【氏名】 ▲児▼玉 篤典

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県新潟市小金町三丁目 1 番 1 号 三菱マテリアル株
式会社 新潟製作所内

 【氏名】 清水 輝夫

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県新潟市小金町三丁目 1 番 1 号 三菱マテリアル株
式会社 新潟製作所内

 【氏名】 丸山 恒夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000229597

 【氏名又は名称】 日本パーカライジング株式会社

 【代表者】 里見 菊雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代表者】 西川 章

【代理人】

【識別番号】 100079005

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇高 克己

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9803813

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 焼結材製品、及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の気孔における（入口部での径）／（内部での径）の平均値が 2 以上である焼結銅系合金材と、

前記焼結銅系合金材の上に設けられた皮膜
とを具備することを特徴とする焼結材製品。

【請求項 2】 摺動性および耐食性に優れた焼結材製品であって、
気孔率が 2 ～ 35 体積％で、かつ、気孔径が $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の気孔における（入口部での径）／（内部での径）の平均値が 2 ～ 20 の焼結銅系合金材と

前記焼結銅系合金材の上に設けられた皮膜
とを具備することを特徴とする焼結材製品。

【請求項 3】 金属リン酸塩および／または金属酸化物の層を皮膜の下に具備することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 の焼結材製品。

【請求項 4】 皮膜が固体潤滑剤系皮膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 3 いずれかの焼結材製品。

【請求項 5】 選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理する A 工程と、

前記 A 工程の後、表面に皮膜を設ける C 工程
とを具備することを特徴とする焼結材製品の製造方法。

【請求項 6】 選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理する A 工程と、

前記 A 工程の後、表面に金属リン酸塩および／または金属酸化物の層を設ける B 工程と、

前記 B 工程の後、表面に皮膜を設ける C 工程
とを具備することを特徴とする焼結材製品の製造方法。

【請求項 7】 選択的化学エッチング液が過酸化物、ペルオキシ化合物、クロム酸および過マンガン酸の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物を

含む溶液であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 の焼結材製品の製造方法。

【請求項 8】 選択的化学エッチング液が、過酸化物、ペルオキシ化合物、クロム酸および過マンガン酸の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物と、りん酸、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸、ジルコンフッ酸、チタンフッ酸、チタン酸、モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸、ニオブ酸、及び有機キレート剤の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物とを含む溶液であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 の焼結材製品の製造方法。

【請求項 9】 B 工程は、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、銅、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、インジウム、及びクロムの群の中から選ばれる一種または二種以上の金属の化合物を含む溶液で焼結銅系合金材を処理することにより、金属リン酸塩および／または金属酸化物の層が設けられる工程であることを特徴とする請求項 5 ～請求項 8 いずれかの焼結材製品の製造方法。

【請求項 10】 A 工程の後、かつ、C 工程の前において、焼結銅系合金材を超音波洗浄する洗浄工程を具備することを特徴とする請求項 5 ～請求項 9 の焼結材製品の製造方法。

【請求項 11】 A 工程の後、かつ、C 工程の前において、焼結銅系合金材を有機アルカリ化合物を含む溶液で処理することを特徴とする請求項 5 ～請求項 10 いずれかの焼結材製品の製造方法。

【請求項 12】 皮膜が固体潤滑剤系皮膜であることを特徴とする請求項 5 ～請求項 11 いずれかの焼結材製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車や船舶等の輸送機械、その他の一般産業機械、家電製品、OA 機器、或いは建築材料や印刷等に使用される焼結材製品に関する。特に、摺動性や耐食性に優れた焼結材製品に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

銅系合金は、熱・電気伝導性が良く、又、耐食性・加工性も良好な為、建築・印刷・電機・自動車などの各種産業分野において利用されている。特に、耐食性・摺動性が良好な為、各種ギヤ、ガイドレール、自動車部品、家電部品、ポンプ、モータ、OA機器などの摺動部品に幅広く使用されている。

【0003】

ところで、潤滑油が使用できない環境や、長期の耐久性が要求される場合には、摺動面に表面処理を施すことが行われている。

【0004】

例えば、高耐候性や汚れ付着防止、撥水性、潤滑性に優れたフッ素樹脂系の塗膜や、耐熱性、耐磨耗性、親水性、光触媒性、遠赤外線反射機能を持つ機能性セラミック膜を設けることが提案されている。

【0005】

しかしながら、これらの膜は、一般的に、基材である焼結銅系合金材との密着性が良くなく、耐久性に乏しい。

【0006】

例えば、特開平5-157115号公報には、銅合金中にポリアミド、ポリイミドなどの樹脂を含浸させる方法が開示されている。しかしながら、この種の樹脂は、焼結銅合金の気孔中への含浸が可能なことから、密着性が良いと言われている。しかしながら、これらの膜は、摺動性の面ではポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系樹脂に比較して劣っている。この為、十分な摺動性能が得られ無い。そして、ポリアミド、ポリイミドなどの樹脂に代えて潤滑性が良いフッ素系樹脂を用いた場合には、含浸し難く、密着性が良くない。すなわち、PTFEや二硫化モリブデン等の固体潤滑剤は、耐熱性、摺動性に優れているものの、含浸や塗布が困難であり、基材である焼結銅合金材との密着性に劣っている。

【0007】

そこで、密着性を改善する為、焼結銅系合金材を砂やセラミック粒子でブラストすることが考えられた。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、この技術は、密着性は改善するものの、軟質な銅系合金材にブラスト粒子が刺さる為、この刺さったブラスト粒子によって相手材が摩耗し、又、基材が変形したり、更には耐焼付性や耐久性が低下すると言った大きな問題が起きる。従って、焼結銅系合金材の製品にはブラストによる手法は基本的には採用できない。

【 0 0 0 9 】

従って、本発明が解決しようとする課題は上記欠点を解決することである。

すなわち、摺動性や耐久性に優れた焼結銅系合金材製品を提供することである。特に、焼結銅系合金表面に P T F E や二硫化モリブデンなどの低接着性の固体潤滑剤が強固に密着固定され、無給油環境下や腐食性環境下においても良好な摺動性や耐焼付性が得られた焼結銅系合金材製品を提供することである。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決する為の研究を鋭意押し進めて行った結果、厳しい腐食環境下では銅系合金中の亜鉛などの腐食し易い成分（易腐食性成分）が腐食して酸化生成物を作り、これによって焼き付きが速まることが判って来た。又、これを防止する為、P T F E や二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤を表面に塗布しても、基材である焼結銅系合金材との密着性が悪く、十分な効果が得られないことも判って来た。

【 0 0 1 1 】

そこで、更なる検討を鋭意押し進めて行くうちに、過酸化物、ペルオキシ化合物、クロム酸および過マンガン酸の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物を含む溶液を用いて易腐食性成分や酸化生成物を選択的に除去した場合、表面に設けられた P T F E や二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤による皮膜が焼結材製品の気孔に喰い込み、密着性が向上し、しかも腐食性成分が少なくなることから、耐久性（耐食性）も向上していることが判って来た。

【 0 0 1 2 】

上記知見を基にして本発明が達成されたものである。

すなわち、前記の課題は、選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理するA工程と、

前記A工程の後、表面に皮膜を設けるC工程
とを具備することを特徴とする焼結材製品の製造方法によって得られる。

【0013】

又、選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理するA工程と、
前記A工程の後、表面に金属リン酸塩および／または金属酸化物の層を設ける
B工程と、

前記B工程の後、表面に皮膜を設けるC工程
とを具備することを特徴とする焼結材製品の製造方法によって得られる。

【0014】

尚、選択的化学エッチング処理液の温度や処理時間は特に限定されないが、例えば室温～50℃の温度で、1～10分程度の時間である。

【0015】

そして、上記のような処理をされてなる焼結銅系合金の製品は、気孔径が10μm～200μmの気孔における（入口部での径）／（内部での径）の平均値が2以上である焼結銅系合金材と、

前記焼結銅系合金材の上に設けられた皮膜
とを具備するものであった。

【0016】

特に、摺動性および耐食性に優れた焼結材製品であって、
気孔率が2～35体積%で、かつ、気孔径が10μm～200μmの気孔における（入口部での径）／（内部での径）の平均値が2～20の焼結銅系合金材と、

前記焼結銅系合金材の上に設けられた皮膜
とを具備するものであった。

【0017】

更には、金属リン酸塩および／または金属酸化物の層を皮膜の下に具備するものであった。

【 0 0 1 8 】

上記の選択的化学エッチング液としては、好ましくは過酸化物、ペルオキシ化合物、クロム酸および過マンガン酸の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物を含む溶液である。特に、過酸化物やペルオキシ化合物を含む水溶液である。ペルオキシ化合物としては、例えばペルオキシ硫酸、ペルオキシりん酸、ペルオキシバナジン酸、ペルオキシニオブ酸、ペルオキシタンタル酸、ペルオキシほう酸、ペルオキシチタン酸、ペルオキシタンゲステン酸、ペルオキシモリブデン酸、ペルオキシクロム酸などやこれらの可溶性塩が好ましい。特に、ペルオキシ硫酸やその塩である。中でも、ペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩は特に好ましい。好ましい過酸化物は過酸化水素である。これらの水溶液における過酸化物やペルオキシ化合物等の好ましい濃度は1～30質量%、特に3～20質量%である。これは、濃度が低すぎると、易腐食性成分や酸化物の選択除去効果が小さく、逆に、濃度が高すぎると、結晶が析出し、液が不安定となるからである。

【 0 0 1 9 】

選択的化学エッチング液には、過酸化物あるいはペルオキシ化合物と共に、りん酸、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸、ジルコンフッ酸、チタンフッ酸、チタン酸、モリブデン酸、タンゲステン酸、バナジン酸、ニオブ酸、及び有機キレート剤（銅に対してキレート効果を持つものが好ましく、例えば酒石酸、クエン酸、EDTA、有機ホスホン酸、フィチン酸など）の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物も含まれているのが好ましい。

【 0 0 2 0 】

好ましい組み合わせの選択的化学エッチング液としては、例えばりん酸－ペルオキシ硫酸、ペルオキシりん酸－硫酸、りん酸－過酸化水素、酒石酸－過酸化水素、りん酸－硝酸－過酸化水素、硫酸－過酸化水素などの水溶液である。

【 0 0 2 1 】

選択的化学エッチング液のpHは、特に好ましくは1～5である。このpH調整は、アンモニア水、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリを適宜用いることで行える。

【 0 0 2 2 】

本発明において、特に過酸化物やペルオキシ化合物を用いるのは、ブラスト処理による機械的な表面粗化方法や、通常の酸とかアルカリによる化学エッチングでは目的とする選択エッチングが出来ず、過酸化物やペルオキシ化合物等を用いることによって目的とする選択エッチングが効果的に出来、この選択エッチングされた表面上に設けられた皮膜に対するアンカー効果が非常に高かったからである。

【 0 0 2 3 】

上記選択的化学エッチング処理の後、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、銅、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、インジウム、及びクロムの群の中から選ばれる一種または二種以上の金属の化合物を含む溶液で焼結銅系合金材を処理することが好ましい。例えば、上記金属の硫酸塩、酢酸塩、塩化物、リン酸塩、炭酸塩、若しくは水酸化物と言った金属イオン水溶液の形態、若しくは酸化物のコロイドゾルと言った形態のもので焼結銅系合金材を処理する。これにより、選択的化学エッチングを受けた焼結銅系合金材の表面に、金属リン酸塩および／または金属酸化物の層が設けられる。好ましい厚さは0.1～2 μm 、特に0.2～1 μm である。そして、この層によって、耐食性が向上し、かつ、上層の皮膜の密着性が向上する。

【 0 0 2 4 】

上記処理（選択的化学エッチング処理あるいは金属リン酸塩および／または金属酸化物層形成処理）が終わった後、速やかに水洗し、焼結銅系合金材に残存する酸を除去することは好ましい。例えば、焼結銅系合金材に酸が残存すると、耐食性低下の原因となる。特に、超音波洗浄すると、焼結銅系合金材表面に残存しているスマット等も除去され、より密着性に優れた表面が得られる。

【 0 0 2 5 】

上記水洗処理の後、アルカノールアミン等の有機アルカリ化合物を含む水溶液で処理することが好ましい。これによって、前工程における焼結銅系合金材中に残存した酸が中和され、耐食性が向上する。かつ、この上に形成される皮膜の密

着性が向上する。有機アルカリ化合物としては、分子構造中に少なくとも一つのアミノ基を有する低分子化合物が好ましい。例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンの外、モルホリンやこれらの誘導体、各種アミノ基を有するアルコキシシランが挙げられる。これらの化合物は、表面の固体潤滑性皮膜の密着性や塗料の濡れ性を高め、実用上さらに優れた効果を与える。

【 0 0 2 6 】

上記のようにして処理された焼結銅系合金材の表面に皮膜、特に固体潤滑剤系皮膜が設けられる。

この皮膜としては、固体潤滑剤を含む塗膜がある。固体潤滑剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、グラファイト、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素、フッ化タングステン、窒化チタン等が挙げられる。塗膜のバインダ成分としては、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアクリル、ポリアミドやポリイミド、エポキシ、更にはシリケート等の熱可塑性樹脂を適宜用いることが出来る。これらの塗料としては、例えば日本パーカライジング (株) 製の FL-J 4 6 6 8 や川邑研究所 (株) 製の EB 3, LHF 4 B 等を用いることが出来る。そして、これら各種の成分を含む塗料をスプレー法、ディップ法やロールコート法、或いは粉体法や電着法などにより塗布し、焼き付けることによって塗膜が得られる。塗膜の厚みは、例えば 1 ~ 4 0 μ m、特に 2 ~ 2 0 μ m、更には 1 ~ 1 0 μ m が好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明が対象とする焼結銅系合金としては、好ましくは、銅含有量が 2 0 ~ 9 5 質量%、特に 5 0 ~ 9 0 質量%の焼結銅系合金である。尚、Cu 以外の成分としては、例えば Zn, Fe, Mn, Al, Co, P, Mo 等が挙げられる。又、Sn, Ni, C 等も挙げられる。具体的には、例えば B 0 3 1, B 1 1 0, B 0 6 2, B 0 6 0 等の焼結合金が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

尚、選択的化学エッチング処理に先だって、脱脂洗浄などによって予め焼結銅

系合金材表面の付着油分を除去しておくことは好ましい。

【 0 0 2 9 】

そして、上記のようにして得られた製品は、耐久性や耐焼付性（摺動性）が大幅に向している。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

本発明になる焼結材製品は、気孔径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ （特に、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ ）の気孔における（入口部での径）／（内部での径）の平均値が2以上である焼結銅系合金材と、前記焼結銅系合金材の上に設けられた皮膜とを具備する。特に、摺動性および耐食性に優れた焼結材製品であって、気孔率が $2 \sim 35$ 体積％（特に、 $10 \sim 25$ 体積％）で、かつ、気孔径が $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ （特に、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ ）の気孔における（入口部での径）／（内部での径）の平均値が $2 \sim 20$ （特に、 $5 \sim 20$ ）の焼結銅系合金材と、前記焼結銅系合金材の上に設けられた皮膜とを具備する。前記特徴の表面プロフィールのものは、選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理（例えば、浸漬やスプレー或いはフローコート等の手法により、選択的化学エッチング液に焼結銅系合金材を接触させる。）することで形成される。処理条件は、例えば室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ の温度で、 $1 \sim 10$ 分程度の時間である。更に、金属リン酸塩および／または金属酸化物の層を皮膜の下に具備する。皮膜は固体潤滑剤系皮膜である。

【 0 0 3 1 】

本発明になる焼結材製品の製造方法は、選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理するA工程と、前記A工程の後、表面に皮膜を設けるC工程とを具備する。特に、選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理するA工程と、前記A工程の後、表面に金属リン酸塩および／または金属酸化物の層を設けるB工程と、前記B工程の後、表面に皮膜を設けるC工程とを具備する。

【 0 0 3 2 】

上記A工程で用いられる選択的化学エッチング液は、好ましくは過酸化物、ペルオキシ化合物、クロム酸および過マンガン酸の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物を含む溶液である。特に、過酸化物やペルオキシ化合物を含む

水溶液である。ペルオキシ化合物としては、例えばペルオキシ硫酸、ペルオキシりん酸、ペルオキシバナジン酸、ペルオキシニオブ酸、ペルオキシタンタル酸、ペルオキシほう酸、ペルオキシチタン酸、ペルオキシタングステン酸、ペルオキシモリブデン酸、ペルオキシクロム酸などやこれらの可溶性塩が好ましい。特に、ペルオキシ硫酸やその塩である。中でも、ペルオキシ二硫酸のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩は特に好ましい。好ましい過酸化物は過酸化水素である。これらの水溶液における過酸化物やペルオキシ化合物等の好ましい濃度は1～30質量%、特に3～20質量%である。選択的化学エッチング液は、好ましくは、過酸化物あるいはペルオキシ化合物と共に、りん酸、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸、ジルコニウム酸、チタン酸、モリブデン酸、タンゲステン酸、バナジン酸、ニオブ酸、及び有機キレート剤（有機キレート剤としては特に限定されないが、銅に対してキレート効果を持つものが好ましく、例えば酒石酸、クエン酸、EDTA、有機ホスホン酸、フィチン酸など）の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物も含む。特に好ましい組み合わせの選択的化学エッチング液は、例えばりん酸－ペルオキシ硫酸、ペルオキシりん酸－硫酸、りん酸－過酸化水素、酒石酸－過酸化水素、りん酸－硝酸－過酸化水素、硫酸－過酸化水素などの水溶液である。選択的化学エッチング液のpHは、特に、1～5である。このpH調整は、アンモニア水、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリを用いて行える。尚、選択的化学エッチング液に、りん酸、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸、ジルコニウム酸、チタン酸、モリブデン酸、タンゲステン酸、バナジン酸、ニオブ酸、及び有機キレート剤が含まれていなかった場合、工程数の増加にはなるが、選択的化学エッチング処理の後、前記の液で後処理する。

【0033】

選択的化学エッチング処理の後、好ましくは、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、コバルト、モリブデン、タンゲステン、銅、錫、チタン、ジルコニウム、バナジウム、インジウム、及びクロムの群の中から選ばれる一種または二種以上の金属の化合物を含む溶液で焼結銅系合金材を処理する。例えば、上記金属の硫酸塩、酢酸塩、塩化物、リン酸塩、炭酸塩、若しくは水酸化

物と言った金属イオン（例えば、0.02～2質量%程度）水溶液の形態、若しくは酸化物のコロイドゾルと言った形態のもので焼結銅系合金材を処理する。これにより、厚さが0.1～2 μm 、特に0.2～1 μm の金属リン酸塩および／または金属酸化物の層が設けられる。

【0034】

上記処理（選択的化学エッチング処理あるいは金属リン酸塩および／または金属酸化物層形成処理）が終わった後、好ましくは、速やかに水洗、特に超音波洗浄し、焼結銅系合金材に残存する酸を除去する。

【0035】

上記水洗処理の後、好ましくは、アルカノールアミン等の有機アルカリ化合物を含む水溶液で処理する。有機アルカリ化合物としては、分子構造中に少なくとも一つのアミノ基を有する低分子化合物が挙げられる。例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンの外、モルホリンやこれらの誘導体、各種アミノ基を有するアルコキシシランが挙げられる。

【0036】

上記のようにして処理された焼結銅系合金材の表面に皮膜、特に固体潤滑剤系皮膜が設けられる。この皮膜としては、固体潤滑剤を含む塗膜がある。固体潤滑剤としては、例えばPTFE、TPA、グラファイト、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素、フッ化タングステン、窒化チタン等が挙げられる。塗膜のバインダ成分としては、例えばポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアクリル、ポリアミドやポリイミド、エポキシ、更にはシリケート等の熱可塑性樹脂を適宜用いることが出来る。これらの塗料としては、例えば日本パーカライジング社のFL-J4668や川邑研究所（株）製のEB3、LHF4B等を用いることが出来る。そして、これら各種の成分を含む塗料をスプレー法、ディップ法やロールコータ法、或いは粉体法や電着法などにより塗布し、焼き付けることによって、例えば2～20 μm 、特に1～10 μm の厚さの塗膜が得られる。

【0037】

本発明が対象とする焼結銅系合金としては、好ましくは、銅含有量が20～9

5 質 量 %、特 に 5 0 ～ 9 0 質 量 % の 焼 結 銅 系 合 金 で あ る 。 尚、C u 以 外 の 成 分 と し て は、例 え ば Z n, F e, M n, A l, C o, P, M o 等 が 挙 げ ら れ る 。 又、S n, N i, C 等 も 挙 げ ら れ る 。 具 体 的 に は、例 え ば B 0 3 1, B 1 1 0, B 0 6 2, B 0 6 0 等 の 焼 結 合 金 が 挙 げ ら れ る 。

【 0 0 3 8 】

以 下、具 体 的 な 実 施 例 を 比 較 例 と 共 に 挙 げ て 説 明 す る 。

【 実 施 例 】

[実 施 例 1]

粒 径 が 1 5 0 μ m 以 下 の 銅 合 金 粉 末 を 用 い て 1 5 0 ～ 3 5 0 M P a の 成 型 圧 で 所 定 の 形 状 に 成 型 し、こ の 後 ア ン モ ニ ア 分 解 ガ ス 雰 囲 気 下 に お い て 7 0 0 ～ 9 0 0 ℃ の 条 件 で 4 0 分 間 か け て 焼 結 し、そ し て サ イ ジ ン グ 圧 が 1 0 0 ～ 4 0 0 M P a で 矯 正 し た 。

こ の よ う に し て 得 ら れ た 焼 結 銅 系 合 金 材 B 0 3 1 (C u 8 5 質 量 %、S n 1 0 質 量 %、C 5 質 量 %) か ら な る 摺 動 部 品 を、先 ず、ア ル カ リ 脱 脂 剤 (F C - 3 1 5 : 日 本 パ ー カ ラ イ ジ ン グ (株) 製) を 使 用 し て 濃 度 2 0 g / l, 6 0 ℃ で 2 分 間 脱 脂、水 洗 し た。そ し て、ペ ル オ キ ソ 二 硫 酸 カ リ ウ ム (濃 度 5 質 量 %) と 硫 酸 (濃 度 5 質 量 %) と を 含 む 水 溶 液 に 2 7 ℃ で 1 8 0 秒 間 浸 漬 し、流 水 で 洗 浄 し た 。

こ の 後、日 本 パ ー カ ラ イ ジ ン グ (株) 製 の F L - J 4 6 6 8 (主 成 分 は P T F E) を 乾 燥 厚 が 3 μ m と な る よ う に ス プ レ ー ガ ン で 塗 布 し、2 0 0 ℃ で 焼 き 付 け た 。

【 0 0 3 9 】

[実 施 例 2]

実 施 例 1 と 同 様 に し て 得 た 焼 結 銅 系 合 金 材 製 摺 動 部 品 を、先 ず、ア ル カ リ 脱 脂 剤 (F C - 3 1 5 : 日 本 パ ー カ ラ イ ジ ン グ (株) 製) を 使 用 し て 濃 度 2 0 g / l, 6 0 ℃ で 2 分 間 脱 脂、水 洗 し た。そ し て、ペ ル オ キ ソ リ ン 酸 ナ ト リ ウ ム (濃 度 5 質 量 %) と リ ン 酸 (濃 度 1 0 質 量 %) と を 含 む 水 溶 液 に 2 7 ℃ で 1 8 0 秒 間 浸 漬 し、次 い で 流 水 で 洗 浄 し た 。

こ の 後、川 邑 研 究 所 (株) 製 L H F 4 B (主 成 分 は P T F E) を 乾 燥 膜 厚 が 4

μm となるようスプレーガンで塗布し、 200°C で焼き付けた。

【0040】

〔実施例3〕

実施例1と同様にして得た焼結銅系合金材製摺動部品を、先ず、アルカリ脱脂剤（FC-315：日本パーカライジング（株）製）を使用して濃度 $20\text{g}/\text{l}$ 、 60°C で2分間脱脂、水洗した。この後、クロム酸（濃度5質量%）と過酸化水素（濃度5質量%）とを含む水溶液に 27°C で180秒間浸漬し、そして流水で洗浄した。

次いで、リン酸（5質量%）と硝酸亜鉛（2質量%）とを含む水溶液に 45°C で60秒間浸漬し、そして超音波（ $25\text{kHz} \times 30\text{秒}$ ）水洗した。

この後、日本パーカライジング（株）製のFL-J4668（主成分はPTFE）を乾燥厚が $3\mu\text{m}$ となるようにスプレーガンで塗布し、 200°C で焼き付けた。

【0041】

〔実施例4〕

実施例1と同様にして得た焼結銅系合金材製摺動部品を、先ず、アルカリ脱脂剤（FC-315：日本パーカライジング（株）製）を使用して濃度 $20\text{g}/\text{l}$ 、 60°C で2分間脱脂、水洗した。この後、ペルオキソ二硫酸カリウム（濃度5質量%）と硫酸（濃度5質量%）とを含む水溶液に 27°C で180秒間浸漬し、そして流水で洗浄した。

次いで、モノエタノールアミン（濃度0.5質量%）水溶液中に15秒間浸漬し、引き上げてから 120°C で10秒間乾燥した。

この後、日本パーカライジング（株）製のFL-J4668（主成分はPTFE）を乾燥厚が $3\mu\text{m}$ となるようにスプレーガンで塗布し、 200°C で焼き付けた。

【0042】

〔比較例1〕

実施例1と同様にして得た焼結銅系合金材製摺動部品を、先ず、アルカリ脱脂剤（FC-315：日本パーカライジング（株）製）を使用して濃度 $20\text{g}/\text{l}$

、60℃で2分間脱脂、水洗した。そして、塩酸（濃度10質量%）水溶液に27℃で180秒間浸漬し、次いで流水で洗浄した。

この後、日本パーカライジング（株）製のFL-J4668（主成分はPTFE）を乾燥厚が3μmとなるようにスプレーガンで塗布し、200℃で焼き付けた。

【0043】

〔特性〕

上記各例で得たものについて、潤滑膜の密着性、耐食性、摺動性を調べたので、その結果を表-1に示す。又、エッチング処理後における焼結銅系合金材表面プロフィールを調べたので、これについても併せて表-1に示す。

【0044】

表-1

	塗膜			焼結銅系合金材表面	
	密着性	耐食性	摺動性	気孔率	気孔径比
実施例1	○	○	○	27.9	15.6
実施例2	○	○	○	30.6	16.7
実施例3	○	○	○	25.1	13.4
実施例4	◎	○	◎	33.5	18.9
比較例1	×	△	×	1.4	1.2

【0045】

密着性：カッターナイフを使用し、1mm各の碁盤目を100個カットしてセロハン粘着テープを貼り付け、引き剥がして全く剥離しなかったものを◎、3個以内のものを○、4～20個剥離したものを△、20個を超えて剥離したものを×で表示した。

耐食性：JIS-K5400塩水噴霧試験法に準じて耐食性試験を行い、480時間錆の発生が認められなかったものを合格（○）とし、錆の発生が認められたものを不合格（△）とした。

摺動性：SRV摩擦磨耗試験機を使用し、焼き付きが発生するまでの荷重（N）が5000N以上のものを◎、4000～5000Nのものを○、200

0～4000Nのものを△、2000N未満のものを×で表示した。荷重は50N/minの速度でステップアップし、振動数が50Hz、振幅が2mm、相手剤として10mmφのSUJ-2製鋼球を使用した。尚、潤滑剤は使用しなかった。

気孔率：ISO2738 Permeable sintered metal materials-Determination of density, oil content and open porosityに準じて測定した。

気孔径比（気孔径が20μm～100μmの気孔における（入口部での径）／（内部での径）の平均値）：顕微鏡と気孔定量装置を使用し、先ず、焼結材表面部である入口部での気孔径を求め、次に焼結材中央部である内部での気孔径を求め、その商を計算し、そして平均値を算出した。

【0046】

これによれば、本発明になる焼結材製品は、選択的化学エッチング液による処理によって、その上に設けられた皮膜の密着性に優れており、かつ、耐食性や摺動性にも優れていることが判る。

尚、比較例1からも判る通り、単なるエッチングでは選択的化学エッチングが行われず、実施例と同様な皮膜が設けられても、皮膜の密着性は悪く、しかも耐食性・摺動性も劣っている。

【0047】

【発明の効果】

PTFEや二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤の膜を強固に密着固定でき、無給油環境下や腐食性環境下においても良好な摺動性や耐焼付性の焼結銅系合金材製品が得られる。

特許出願人 日本パーカライジング株式会社

三菱マテリアル株式会社

代理人 宇 高 克 己

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に P T F E や二硫化モリブデンなどの低接着性の固体潤滑剤が強固に密着固定され、無給油環境下や腐食性環境下においても良好な摺動性や耐焼付性が得られた焼結銅系合金材製品を提供することである。

【解決手段】 例えば、過酸化物、ペルオキシ化合物、クロム酸および過マンガン酸の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物、更にはりん酸、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸、ジルコンフッ酸、チタンフッ酸、チタン酸、モリブデン酸、タングステン酸、バナジン酸、ニオブ酸、及び有機キレート剤の群の中から選ばれる一種または二種以上の化合物を含む選択的化学エッチング液で焼結銅系合金材を処理し、この後、表面に潤滑性皮膜を設ける。

特 2 0 0 2 - 2 2 7 7 9 7

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 2 7 7 9 7
受付番号	5 0 2 0 1 1 5 9 7 8 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月 5日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229597]

1. 変更年月日 1990年 8月15日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
氏 名 日本パーカライジング株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名 三菱マテリアル株式会社